

CLIPPEDIMAGE= JP409249844A  
PAT-NO: JP409249844A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09249844 A  
TITLE: WATER-BASED METALLIC LUSTER COLOR INK COMPOSITION FOR BALL POINT PEN  
PUBN-DATE: September 22, 1997  
INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
ANDO, TAKAFUSA  
ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
PILOT INK CO LTD N/A  
APPL-NO: JP08087711  
APPL-DATE: March 14, 1996  
INT-CL(IPC): C09D011/16  
ABSTRACT:  
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-based metallic luster color ink composition which comprises a specific pigment, a substance as a dispersant and a thickener, a humectant, cyclodextrin and water as essential components and is useful for ball point pens, because it is excellent in pigment dispersion stability, prevention of ink adhesion to an ink-containing tube and prevention of sedimentation of coloring pigments into porous paper.  
SOLUTION: As essential components, contains (A) an aluminum powder pigment, (B) a polysaccharide such as xanthan gum, guaiac gum, succinoglycan, Locust bean gum, as a dispersant and a thickener, (C) cyclodextrin, (D) a humectant of hard volatile, water-soluble organic solvent such as a low molecular-weight polyethylene glycol, glycerol, N-methyl-pyrrolidone and (E) water, when necessary, (F) a coloring pigment. In a preferred embodiment, this ink composition contains components A, B and F in amounts of 1-10wt.% 0.5-10wt.% and 0.5-25wt.%, respectively.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-249844

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 11/16

識別記号

PUC

序内整理番号

F I

C 0 9 D 11/16

技術表示箇所

PUC

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平8-87711

(22)出願日

平成8年(1996)3月14日

(71)出願人 000111890

パイロットインキ株式会社

愛知県名古屋市昭和区緑町3-17

(72)発明者 安藤 孝房

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地

パイロットインキ株式会社内

(54)【発明の名称】 ボールペン用水性金属光沢色インキ組成物

(57)【要約】

【課題】以下の改良を達成するボールペン用水性金属光沢色インキ組成物を得る。

(1) アルミニウム粉顔料の分散安定化

(2) ボールペンのプラスチック製インキ収容管壁のインキ付着汚れの解消

(3) 着色顔料と併用されるインキ系において、多孔質紙へ筆記されたインキ中の着色顔料の紙繊維内への沈み込みの抑制

【解決手段】必須成分として、アルミニウム粉顔料、多糖類から選ばれる分散剤兼増粘剤、サイクロデキストリン、難揮発性水溶性有機溶剤から選ばれる保湿剤、及び水を含むインキ組成。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 必須成分として、(イ)アルミニウム粉顔料、(ロ)多糖類から選ばれる分散剤兼増粘剤、

(ハ)サイクロデキストリン、(ニ)難揮発性水溶性有機溶剤から選ばれる保湿剤、及び(ホ)水を含むボールペン用水性金属光沢色インキ組成物。

【請求項2】 全インキ組成中、1乃至10重量%(アルミニウム粉換算)のアルミニウム粉顔料、0.5乃至10重量%のサイクロデキストリンを含む請求項1記載のボールペン用水性金属光沢色インキ組成物。

【請求項3】 更に全インキ組成中、0.5乃至25重量%の着色顔料を含む請求項1又は2記載のボールペン用水性金属光沢色インキ組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はボールペン用水性金属光沢色インキ組成物に関し、詳細には先端にボールペンチップを備えた軸筒内にインキがフリーの状態で収容されているタイプで、ペンチップとインキ収容部の間にインキ流量及びインキと空気の交替を調節するための複雑な機構(ペン芯と通称されているもの)を要しない簡単な構造のボールペンに適用されて用いられる水性金属光沢色インキ組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】この種のインキについては従来よりいくつかの提案がなされている(例えば、特開平6-313142号、特開平7-145339号公報記載の発明等)が、いずれも常に経時によるインキ中での金属粉顔料の沈降が問題となっている。又、この種のインキを用いたボールペンは通常、透明性(インキ残量の視認)及び低単価等の理由で主にポリエチレンやポリプロピレン等の疎水性のプラスチック製パイプがインキ収容管として用いられているが、インキ中のアルミニウム粉顔料は脂肪酸で表面処理されたアルミニウム粉が用いられるので、前記疎水性プラスチックパイプ壁面に付着し易い。一般の着色剤を用いたインキではボールペンの使用によりインキが消費されるにつれてインキはパイプ壁面に付着することなくペン先方向へ移行し、インキ柱の後端面が判然としてインキ残量は一目瞭然となる。ところが、金属光沢色インキでは前記理由によりインキが消費されてもインキがパイプ壁面に付着、残留するのでインキ柱の後端が判然とせず、見栄えも悪いし、インキ残量も正確に判別できない。更にアルミニウム粉顔料に着色顔料が併用される系のインキでは、多孔質の紙に筆記された筆跡は相対的に細かい粒子の着色顔料が選択的に紙の繊維内に沈み込んで着色顔料の色相が発揮されず、上層に残るアルミニウム粉顔料の銀色のみが強調された色調を呈するという現象が起こる傾向にある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は経時によるア

ルミニウム粉顔料の沈降の問題、前記ボールペンにおいてインキ消費につれてインキ収容管壁面へのアルミニウム粉顔料の付着汚れによるインキ柱後端の不明確化の問題、及びアルミニウム顔料と着色顔料との併用系のインキについて多孔質紙面での筆跡の着色顔料の紙繊維内部への沈み込みによりメタリックカラー調がうまく呈色されないという問題をすべて解消するボールペン用水性金属光沢色インキ組成物を提供しようとするものである。

## 【0004】

10 【課題を解決するための手段】本発明のボールペン用水性金属光沢色インキ組成物は、必須成分として(イ)アルミニウム粉顔料、(ロ)多糖類から選ばれる分散剤兼増粘剤、(ハ)サイクロデキストリン、(ニ)難揮発性水溶性有機溶剤から選ばれる保湿剤及び(ホ)水を含む組成物である。以下、用いられる成分について説明する。

【0005】アルミニウム粉顔料は、表面が飽和高级脂肪酸で処理されたアルミニウム粉からなるリーフィングタイプと、不飽和脂肪酸で処理されたアルミニウム粉からなるノンリーフィングタイプがあるが、単独で用いられて銀色の筆跡を与えるインキにはリーフィングタイプが好適であり、着色顔料と併用されて着色メタリック色調の筆跡をもたらすインキにはノンリーフィングタイプの方が着色顔料と混じりやすく、且つ筆跡形成時に着色顔料より下層を形成する傾向を有するので好適に用いられる。これらアルミニウム粉顔料は、ミネラルターベン等の炭化水素溶剤又はプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤で湿潤されたペースト状態で供給されるが、インキ組成中アルミニウム粉換算で1乃至10重量%、好ましくは2乃至7重量%の範囲で用いられる。前記範囲より少量の使用では十分な金属光沢色の筆跡が得られないし、過剰量の使用は媒体中での安定な分散の維持が困難となり、分散安定化を図ろうとすれば媒体の粘度を増大させなければならず、結果としてマーキングペンのペン体からのインキ流出が阻害されることになる。

【0006】メタリックカラー調の筆跡をもたらすためにアルミニウム粉顔料に追加して添加される着色顔料は、C. I. ピグメントイエロー1, 3, 12, 65, 74, 83, 93, 120, 154, C. I. ピグメントオレンジ17, 36, 40, C. I. ピグメントレッド1, 2, 5, 9, 49, 53, 144, 190, C. I. ピグメントグリーン7, 36, C. I. ピグメントブルー15等の有機顔料及びアクリル系樹脂エマルジョンの樹脂粒子に染料を染着させた蛍光顔料等であり、これら着色顔料はインキ組成中、0.5乃至25重量%、好ましくは1乃至20重量%の範囲で用いられる。前記範囲外の使用量ではアルミニウム粉顔料の銀色とのバランスがとれず、好ましいメタリックカラー調が得られな

【0007】前記顔料類は、キサンタンガム、グァーガム、サクシノグリカン、ローカストビーンガム、カラギーナンガム、ウェランガム、ラムザン、ペクチン、アルギン酸誘導体等から選ばれる1種又は2種以上の多糖類により水性媒体中に分散される。これら多糖類はインキ組成中0.1乃至1重量%の範囲で用いられるが、この範囲内の添加量でインキに適度の粘性及び揺変性を付与し、顔料粒子の分散安定性を維持する。また分散剤としてアニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤から選ばれる界面活性剤が併用されてもよい。

【0008】次にサイクロデキストリン及びその作用等について説明する。前記のとおり、用いられるアルミニウム粉顔料はアルミニウム粉表面が高級脂肪酸で処理されていて、前記脂肪酸の炭素長鎖が粒子表面を覆っている。表面疎水性であるが、サイクロデキストリンが添加されたインキ中ではサイクロデキストリンが顔料粒子を包み込み、顔料粒子の疎水性表面を親水性表面に改質させる。それにより顔料粒子は水性媒体に対して親和性となって水性媒体中での分散安定性が向上すると共に、疎水性プラスチックで形成されているインキ収容管の壁面への顔料付着が殆どなくなり、ボールペン使用時のインキ消費によるインキ柱後端のクリアーな移行が行われるようになる。更にアルミニウム粉顔料と着色顔料が併用される系のインキにおいては、多孔質な紙に筆記された場合でもサイクロデキストリンで包み込まれた着色顔料は、紙繊維内への沈み込みが抑制され、普通の紙の場合と変わらない標準のメタリックカラーを呈する。用いられるサイクロデキストリンとしては $\alpha$ -サイクロデキストリン、 $\beta$ -サイクロデキストリン、 $\gamma$ -サイクロデキストリン、マルトシルサイクロデキストリンのいずれでもよく、インキ組成中0.5乃至10重量%、好ましくは2乃至7重量%の範囲で用いられる。前記範囲より少量の添加では十分な効果が得られず、10重量%より多く添加してもそれ以上の効果はあがらない。

【0009】更に筆跡を対象面へよく固着させるための固着剤として水溶性樹脂や樹脂エマルジョンが用いられる。水溶性樹脂としては、高分子量ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピ

ルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等が用いられ、樹脂エマルジョンとしてはアクリル系樹脂エマルジョン、ウレタン系樹脂エマルジョン、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、エチレン/酢酸ビニル共重合体エマルジョン等が用いられる。これらはインキ組成中、固形分として0.01乃至10重量%の範囲で用いられる。

【0010】ボールペンにおいて長期間の不使用后又はキャップが外されペン先が露出した状態で放置された後も即座に筆記できるよう、ペン先でのインキ中の水分の蒸発を抑制するため、水性媒体にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、液状の低分子量ポリエチレングリコール、グリセリン、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン等の難揮発性水溶性有機溶剤から選ばれる保湿剤が添加される。これら保湿剤はインキ組成中5乃至30重量%の範囲で用いられる。その他、必要に応じて潤滑剤（燐酸エステル、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤）、防腐剤、防霉剤、防錆剤、pH調節剤等が少量添加される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のインキは以下の工程に従って調製される。

(1) 容器に水、保湿剤及びサイクロデキストリンを投入し、攪拌、溶解して得られる水溶液に、(2) 添加される場合の樹脂、着色顔料及びその他添加剤等を投入し、攪拌、混合する。(3) 次いで、予め調製した多糖類の水性ペーストを添加、混合する。(4) 最後に、予め水と1:1の割合で混合したアルミニウム粉顔料ペーストを添加した混合物をディスペーにかけて均質になるまで充分混練する。尚、後記の比較テストに用いる比較例インキも前記工程に準じて調製された。ただし、前記工程においてサイクロデキストリンは添加されず、それにより工程(1)及び(2)を合体した形の工程から始め、その後は前記工程順に従った。

【0012】

【実施例】表1に実施例インキ及び比較例インキの組成及び物性を示す。表中の組成の数値はいずれも重量部を表す。尚、各試料インキは前記製造法により調製された。

【表1】

原料/物性	注	実施例					比較例				
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
アルミ粉顔料A	①	10.0	5.0			5.0	10.0	5.0			5.0
アルミ粉顔料B	②			5.0					5.0		
アルミ粉顔料C	③				5.0					5.0	
CD-L	④		5.0		5.0						
CD-M	⑤			5.0		3.0					
CD-N	⑥	3.0									
多糖類P	⑦	10.9	12.5			10.9	10.9	12.5			10.9
多糖類Q	⑧			12.5	12.5				12.5	12.5	
水溶性樹脂	⑨	2.0					2.0				
樹脂エマルジョン	⑩					10.0					10.0
黄色顔料分散体	⑪		20.0					20.0			
青色顔料分散体	⑫			20.0					20.0		
緑色顔料分散体	⑬					20.0					20.0
黄色顔料分散体	⑭				20.0					20.0	
エチレングリコール	—	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
グリセリン	—	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
防腐剤	⑮	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水	—	54.1	36.5	36.5	36.5	30.1	56.1	41.5	41.5	41.5	33.1
粘度 mPa·s	$\eta_1$	⑯	1946	3008	1690	1536	1626	2880	1356	1242	1562
	$\eta_{100}$		51	83	60	57	62	44	75	46	55
標準色調	⑰	銀色	黄銀	青銀	黄銀	緑銀	銀色	黄銀	青銀	黄銀	緑銀

【0013】表中の原料の内容及び試料インキの物性等を注番号に沿って説明する。

(1) 東洋アルミニウム(株)製「アルベーストWXM 0650」(加熱残分62重量%)

(2) 旭化成メタルズ(株)製「AW 7000R」(加熱残分63重量%、平均粒子径15 $\mu$ m)

(3) 東洋アルミニウム(株)製「アルベーストWBO 230」(アルミニウム粉65重量%、ミネラルターベン30重量%、ステアリン酸ダイマー酸5重量%)

(4) 塩水港製糖(株)製「イソエリートP」(全サイクロデキストリン量80%以上、マルトシルサイクロデキストリン量70%以上)

(5) 塩水港製糖(株)製「デキシーパールK-100」(全サイクロデキストリン量98%以上、内 $\alpha$ -サイクロデキストリン量70%以上)

(6) 塩水港製糖(株)製「イソエリートL」(全サイクロデキストリン量80%以上、マルトシルサイクロデキストリン量70%以上、固形分70%以上)

(7) 三品(株)「レオザン」(サクシノグリカン)の2%水性分散液

(8) 大日本製薬(株)製「ケルコゲル」(キサンタン\*50

30\*ガム)の2%水性分散液

(9) 住友精化(株)製「PEO-18」(分子量430万~480万のポリエチレングリコール)の2%水溶液

(10) スチレン/アクリル酸エステル共重合体エマルジョン(不揮発分41%、pH7.6、粘度300mPa·s)

(11) 山陽色素(株)製「サンダイエローR-P」(C.I.ヒグメントイエロー13 16.5%、アニオン性界面活性剤2.8%)

(12) 山陽色素(株)製「サンダイスーパーブルーGL」(C.I.ヒグメントブルー15:3 21%、ノニオン性界面活性剤5.5%)

(13) 東洋インキ(株)製「WSグリーンG1-P」(フタロシアニングリーン顔料32%の界面活性剤による水性分散体)

(14) 山陽色素(株)製「サンダイスーパーイエローGSN」(C.I.ヒグメントイエロー14 18%、ノニオン性界面活性剤7.5%)

(15) ゼネカ(株)「プロキセルXL2」

(16) EM型粘度計(東京計器)により1rpm(回転

／分)及び100rpmで測定した粘度値 $\eta'$ 及び $\eta''$   
100 (単位 mPa・s, 温度約20℃)

(17) 筆記用紙A (JIS P3201) 面に描いた線  
の色調 (標準色調)

「黄銀」はメタリックイエロー、「青銀」はメタリック\*

\*ブルー、「緑銀」はメタリックグリーンの色調をそれぞれ表す。

【0014】次に試料インキについて下記のテストを行い、結果を表2にまとめた。

【表2】

テスト項目	実施例					比較例				
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
沈降促進テスト	○	○	△	○	○	×	△	×	×	×
管壁のインキ 付着汚れの有無	△	◇	○	◇	◇	△	×	×	×	◇
多孔質黒ケント 紙面の筆跡の色調	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

#### (1) 顔料の沈降促進テスト

各試料インキ10gを内径14mm、長さ105mmの試験管にとり、遠心分離機にて3000rpm (1870Gに相当) / 3分間遠心処理し、試験管の底部の沈降物の有無を観察した。

評価の記号 ○: 沈降物は認められず

△: 少量の沈降物が認められる

×: 多量の沈降物がみとめられる

※試料ペン (構成及び作成法は後述する) による多孔質な紙 (黒ケント紙) 面での筆跡の色調を観察した。

#### (2) 着色顔料の色沈み

※

評価の記号 ○: 標準色調と実質的に同じ

×: 配合された着色顔料の色が殆ど呈色されていない

#### (3) インキ付着汚れ

試料ペンのインキ柱後端とインキ追従体 (液栓) との界★

★面部のパイプ内壁面のインキ付着汚れの有無を観察した。

評価の記号 ○: インキ付着汚れなく、界面がクリアーに視認される

◇: インキ付着汚れは僅少で、界面はほぼ判別される

△: インキ付着汚れのため界面が判然としない

×: インキ付着汚れのため界面は全く判別できない

【0015】前記試料ペンは、各試料インキをポリプロピレン製パイプからなるインキ収容管に充填し、該パイプの一端にボールペンチップを挿着した後、他端からパイプ外へのインキ漏れだしを防ぐためのグリース状の透明なインキ追従体 (液栓) を注入し、インキがペンチップ内に隙間なく充填するよう遠心処理 (1000G / 1分) することにより作成された。

#### 【0016】

【発明の効果】本発明のボールペン用水性金属光沢色インキ組成物は、インキ中でサイクロデキストリンが本来疎水性表面を有するアルミニウム粉顔料や着色顔料の粒☆

☆子を包み込んで親水性表面に改質して水性媒体に対して親和性を増大させると考えられる作用により、インキの顔料分散安定性が著しく向上する効果を奏するばかりでなく、疎水性のプラスチック製インキ収容管の壁面のインキ付着汚れが解消されて、ボールペンの見栄え、インキ消費につれて移行するインキ柱後端位置の明確化 (インキ残量の確認) が果たされ、更に多孔質の紙面の筆跡における着色顔料の色沈み現象の抑制によりメタリックカラーのきれいな色調が維持されるという諸々の効果を奏する。